

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

F-8169



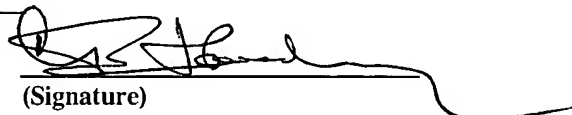
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Hitoshi HORI, et al.  
Serial No. : 10/809,222  
Filed : March 25, 2004  
For : METHOD OF PRODUCING OIL-IN-WATER  
TYPE EMULSION CONTAINING INTERNALLY  
CROSSLINKED FINE RESIN PARTICLE,  
OIL-IN-WATER TYPE EMULSION  
CONTAINING INTERNALLY CROSSLINKED  
FINE RESIN PARTICLE, CATION  
ELECTRODEPOSITION COATING  
COMPOSITION AND SUBSTANCE COATED

Certificate of Mailing Under 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to COMMISSIONER FOR PATENTS, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on April 22, 2004

C. Bruce Hamburg  
(Name)

  
(Signature)

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

LETTER FORWARDING CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Sir:

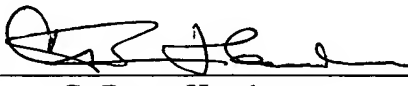
The above-identified application was filed claiming a right of priority based on applicant's corresponding foreign applications as follows:

<u>Country</u>	<u>No.</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2003-083552	March 25, 2003
Japan	2003-083553	March 25, 2003

A certified copy of said documents are annexed hereto and it is respectfully requested that these documents be filed in respect to the claim of priority. The priority of the above-identified patent application is claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

Jordan and Hamburg LLP

By   
C. Bruce Hamburg  
Reg. No. 22,389  
Attorney for Applicants

Jordan and Hamburg LLP  
122 East 42nd Street  
New York, New York 10168  
(212) 986-2340

CBH/mg  
Enclosure: Certified Priority Document

Jordan And Hamburg

101809,222

F-8169

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 5 日  
Date of Application:

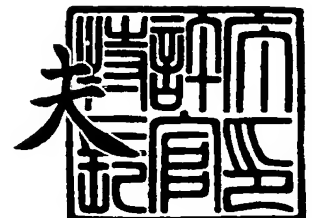
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 2 ]

出      願      人                      日 本 ペ イ ン ト 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 0 9 3 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00062

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01F 3/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 堀 仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 林 泰弘

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100120019

【弁理士】

【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを製造する方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂 (A)、前記樹脂 (A) 中のカチオン性基又はアニオン性基の 20～150 モル%を中和する酸又は塩基 (B)、油相中に分散した平均粒子径 0.01～0.2  $\mu\text{m}$  の内部架橋した微小樹脂粒子 (C) 及び水性媒体 (D) からなる W/O 型エマルション (Y) に、更に水性媒体 (D) を添加していくことで O/W 型エマルション (Z) に相転換する工程からなることを特徴とする

エマルション粒子中に微小樹脂粒子を内包し、エマルション粒子の平均粒子径が 0.02～0.3  $\mu\text{m}$  である内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを製造する方法。

【請求項 2】 W/O 型エマルション (Y) は、樹脂 (A) と、前記樹脂 (A) 中のカチオン性基又はアニオン性基の 20～150 モル%を中和する酸又は塩基 (B) とを混合することによって樹脂 (A) を中和する工程 (1-1)、及び、前記工程 (1-1) により得られた中和された樹脂 (A) と、平均粒子径 0.01～0.2  $\mu\text{m}$  の内部架橋した微小樹脂粒子 (C) の水分散体 (W) とを混合し、W/O 型エマルション (Y) を形成する工程 (1-2) によって得られるものである請求項 1 記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを製造する方法。

【請求項 3】 W/O 型エマルション (Y) は、平均粒子径 0.01～0.2  $\mu\text{m}$  の内部架橋した微小樹脂粒子 (C) の水分散体 (W) と、樹脂 (A) 中のカチオン性又はアニオン性基の 20～150 モル%を中和する酸又は塩基 (B) とを混合し、内部架橋した微小樹脂粒子の分散体 (V) を形成する工程 (2-1)、及び、前記工程 (2-1) により得られた分散体 (V) と、前記樹脂 (A) とを混合し、W/O 型エマルション (Y) を形成する工程 (2-2) によって得られるものである請求項 1 記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W

W型エマルションを製造する方法。

【請求項4】 カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂（A）、前記樹脂（A）中のカチオン性基又はアニオン性基の20～150モル%を中和する酸又は塩基（B）及び油相中に分散した平均粒子径0.01～0.2 $\mu$ mの内部架橋した微小樹脂粒子（C）からなる油性分散体（X）に、水性媒体（D）を添加していくことでO/W型エマルション（Z）を形成する工程からなることを特徴とする

エマルション粒子中に微小樹脂粒子を内包し、エマルション粒子の平均粒子径が0.02～0.3 $\mu$ mである内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する方法。

【請求項5】 内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、更に、エマルション粒子中に疎水性樹脂（H）が分散又は溶解している請求項1、2、3又は4記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する方法。

【請求項6】 工程（1-1）は、更に、疎水性樹脂（H）を混合するものである請求項2記載の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車塗装等の被塗物の塗装は、通常、電着塗料、中塗り塗料、ベース塗料、クリヤー塗料を順次塗装して複層塗膜を形成することにより行われている。このような塗装の工程に用いられる塗料には、防錆性の向上、粘性の制御等を目的として、内部架橋した微小樹脂粒子を添加する技術が注目されている。

【0003】



このような内部架橋した微小樹脂粒子を含有する水性塗料組成物は、通常、内部架橋した微小樹脂粒子の水分散体と別途製造された樹脂エマルジョンとを混合することによって製造される。このため、内部架橋した微小樹脂粒子は、塗料中の樹脂成分とは別個の樹脂粒子として水性塗料組成物中に存在する。このような水性塗料組成物によって造膜したときの塗膜中では、内部架橋した微小樹脂粒子は塗膜の造膜過程における樹脂相中に十分に分散しないことがあり、内部架橋した微小樹脂粒子による効果が十分に発揮されない場合がある。

#### 【0004】

一方、特許文献1には、架橋樹脂粒子を含有する塗料が開示されているが、ここでは確実にエマルジョンの粒子中に架橋粒子が内包されているとは限らない。内包されている可能性もある。

#### 【0005】

このような問題を改善するためには、内部架橋した微小樹脂粒子を水性塗料中の樹脂エマルジョンの油相中に存在させることによって、造膜中の塗膜中に内部架橋した微小樹脂粒子を高分散化させ、より効率的に内部架橋した微小樹脂粒子の持つ機能を発揮させることが考えられるが、エマルジョン粒子中に確実に内部架橋した微小樹脂粒子を存在させる方法は見出されていなかった。本件発明では、確実に内包させることにより、架橋粒子による効果を十分に発揮させようとするものである。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平4-279679号公報（第2頁）

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、内部架橋した微小樹脂粒子がエマルジョン粒子中に内包した内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルジョンを製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂（A）、上記樹脂（A）中のカチオン性基又はアニオン性基の20～150モル%を中和する酸又は塩基（B）、油相中に分散した平均粒子径0.01～0.2 $\mu$ mの内部架橋した微小樹脂粒子（C）及び水性媒体（D）からなるW/O型エマルション（Y）に、更に水性媒体（D）を添加していくことでO/W型エマルション（Z）に相転換する工程からなることを特徴とするエマルション粒子中に微小樹脂粒子を内包し、エマルション粒子の平均粒子径が0.02～0.3 $\mu$ mである内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する方法である。

**【0009】**

上記W/O型エマルション（Y）は、上記樹脂（A）と、上記樹脂（A）中のカチオン性基又はアニオン性基の20～150モル%を中和する酸又は塩基（B）とを混合することによって樹脂（A）を中和する工程（1-1）、及び、上記工程（1-1）により得られた中和された樹脂（A）と、平均粒子径0.01～0.2 $\mu$ mの内部架橋した微小樹脂粒子（C）の水分散体（W）とを混合し、W/O型エマルション（Y）を形成する工程（1-2）によって得られるものであることが好ましい。

**【0010】**

上記W/O型エマルション（Y）は、上記平均粒子径0.01～0.2 $\mu$ mの内部架橋した微小樹脂粒子（C）の水分散体（W）と、上記樹脂（A）中のカチオン性又はアニオン性基の20～150モル%を中和する酸又は塩基（B）とを混合し、内部架橋した微小樹脂粒子の分散体（V）を形成する工程（2-1）、及び、上記工程（2-1）により得られた分散体（V）と、上記樹脂（A）とを混合し、W/O型エマルション（Y）を形成する工程（2-2）によって得られるものであることが好ましい。

**【0011】**

本発明は、カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂（A）、上記樹脂（A）中のカチオン性基又はアニオン性基の20～150モル%を中和する酸又は塩基（B）及び油相中に分散した平均粒子径0.01～0.2 $\mu$ mの内部架橋した微小樹脂粒子（C）からなる油性分散体（X）に、水性媒体（D）を添加していく

ことでO/W型エマルション（Z）を形成する工程からなることを特徴とするエマルション粒子中に微小樹脂粒子を内包し、エマルション粒子の平均粒子径が0.02～0.3  $\mu$ mである内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する方法でもある。

#### 【0012】

上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、更に、エマルション粒子中に疎水性樹脂（H）が分散又は溶解していることが好ましい。

上記工程（1-1）は、更に、疎水性樹脂（H）を混合しても良い。

以下に、本発明を詳細に説明する。

#### 【0013】

本発明の製造方法によって製造される内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション（Z）は、図1に示す模式図のようなエマルション構造を有するものである。すなわち、水相中に樹脂成分からなるエマルション粒子が存在し、上記エマルション粒子中に、更に内部架橋した微小樹脂粒子が分散している。このような形態を有するエマルションを主体とする水分散性塗料組成物は、未硬化塗膜中で内部架橋した微小樹脂粒子（C）が塗膜形成成分中に高度に分散したものとなる。このため、硬化のために加熱、溶融した際の塗膜成分の流動性を制御することができ、これによって均一な硬化塗膜を得ることができ、特に、エッジ部の塗装不良を生じないという利点がある。

#### 【0014】

上記樹脂（A）及び内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、従来はそれぞれをO/W型エマルション及び水分散体の形態で製造しその後混合していた。このため、得られたO/W型エマルションは、図2の模式図のような構造を有するものとなり、内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、水相中に分散していた。このようなO/W型エマルションからなる水分散性塗料組成物は、未硬化塗膜中で内部架橋した微小樹脂粒子（C）が樹脂成分中に十分に分散しないため、硬化のために加熱、溶融した際の塗膜成分の流動性を十分に制御できず、エッジ部の塗装不良を生じる場合があった。

#### 【0015】

本発明の微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する第1の方法の概略を図4に示した。第1の本発明においては、上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション(Z)を製造するために、まず図3に示したような構造を有する内部架橋した微小樹脂粒子含有W/O型エマルション(Y)を調製する。上記内部架橋した微小樹脂粒子含有W/O型エマルション(Y)においては、内部架橋した微小樹脂粒子(C)は、エマルションの分散媒である油相中に分散している。これに水性媒体(D)を添加することによりW/O型からO/W型への相転換を行うと、内部架橋した微小樹脂粒子(C)が油相中に分散した状態のまま相転換が生じ、これによって目的とする内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション(Z)を製造することができる。

#### 【0016】

また、本発明の微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する第2の方法の概略を図5に示した。第2の本発明においては、まず、カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂(A)、酸又は塩基(B)及び内部架橋した微小樹脂粒子(C)からなる油性分散液(X)を調製する。上記油性分散液(X)に対して水性媒体(D)を添加することによりO/W型エマルションを調製すると、内部架橋した微小樹脂粒子(C)が油相中に分散した状態のままエマルション粒子が形成され、これによって目的とする内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション(Z)を製造することができる。

#### 【0017】

上記樹脂(A)としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂は、カチオン性基又はアニオン性基を有するものであれば特に限定されるものではない。

#### 【0018】

上記樹脂(A)のカチオン性基は、酸と反応して塩を形成する官能基であり、例えば、アミノ基、スルフィド基、ホスフィン基等を挙げることができる。これらは、酸の存在化でカチオン化し、それぞれアンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基を形成する。上記カチオン性基は、アミノ基であることがより好ましい。

## 【0 0 1 9】

上記樹脂（A）は、カチオン性基としてアミノ基を有するものである場合、アミン価が下限 3 0、上限 1 2 0 の範囲内であることが好ましい。アミン価が 3 0 未満であるとアミン価が不足しているために樹脂が十分な水分散性を発現できず、そのため、エマルション形成が困難になるおそれがある。また、1 2 0 を超えると樹脂が高い水溶性を呈するためにエマルション形成には不利となるおそれがある。上記下限は、4 0 であることがより好ましく、上記上限は、8 0 であることがより好ましい。

## 【0 0 2 0】

上記樹脂（A）がカチオン性基を有する場合、数平均分子量は、下限 8 0 0、上限 1 0 0 0 0 の範囲内であることが好ましい。上記樹脂（A）の数平均分子量が 8 0 0 未満の場合は、乳化させることが困難となるため、好ましくない。上記樹脂（A）の数平均分子量が 1 0 0 0 0 を超える場合は、樹脂溶液の粘度制御が難しく合成が困難なばかりか、得られた樹脂の乳化分散等の操作上ハンドリングが困難となることがある。上記下限は、1 0 0 0 であることがより好ましく、上記上限は、5 0 0 0 であることがより好ましい。

## 【0 0 2 1】

上記アミノ基を有する樹脂としては、アミノ基含有エポキシ樹脂、アミノ基含有アクリル樹脂等を挙げることができる。

上記樹脂（A）がアミノ基含有エポキシ樹脂である場合は、原料エポキシ樹脂分子内のエポキシ環を、1 級アミン、2 級アミン又は 3 級アミン酸塩等のアミン類との反応によって開環して製造することができる。上記原料エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多環式フェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジイソシアネート化合物、又は、ジイソシアネート化合物の N C O 基をメタノール、エタノール等の低級アルコールでブロックして得られたビスウレタン化合物と、エピクロルヒドリンとの反応によって得られるオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂等を挙げることができる。

## 【0022】

上記カチオン性アクリル樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリレートと、ヒドロキシル基含有アクリルモノマー（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリルエステルと、 $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加生成物）と、その他のアクリル系及び／又は非アクリルモノマーとを共重合することによって得られるもののオキシシラン環にアミンを反応させるものや、グリシジル（メタ）アクリレートを用いずに、アミノ基を持つアクリルモノマーを共重合させて得られるもの、等を挙げることができる。

## 【0023】

上記樹脂（A）のアニオン性基は、塩基と反応して塩を形成する官能基であり、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等を挙げることができる。上記アニオン性基は、カルボキシル基であることがより好ましい。

## 【0024】

上記樹脂（A）がアニオン性基を有するものである場合は、カルボキシル基含有エチレン重合性単量体（E-1）及びその他のエチレン重合性単量体（E-2）からなる単量体組成物を重合して得られる共重合アクリル樹脂が好ましい。

## 【0025】

上記カルボキシル基含有エチレン重合性単量体（E-1）としては特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体、クロトン酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、2-アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸、 $\omega$ -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、イソクロトン酸、 $\alpha$ -ハイドロ- $\omega$ -（（1-オキソ-2-プロペニル）オキシ）ポリ（オキシ（1-オキソ-1, 6-ヘキサンジイル））、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3-ビニルサリチル酸、3-ビニルアセチルサリチル酸等を挙げることができる。これらの中で好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0026】

上記その他のエチレン重合性単量体 (E-2) としては特に限定されず、例えば、エステル部の炭素数3以上の(メタ)アクリル酸エステル(例えば(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル等)、重合性アミド化合物(例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチル(メタ)アクリルアミド、N-モノブチル(メタ)アクリルアミド、N-モノオクチル(メタ)アクリルアミド、2,4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾフェノン、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド等)、重合性芳香族化合物(例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルケトン、t-ブチルスチレン、パラクロロスチレン及びビニルナフタレン等)、重合性ニトリル(例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)、 $\alpha$ -オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン等)、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等)、ジエン(例えば、ブタジエン、イソプレン等)、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール、メタクリルアルコール、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0027】

上記樹脂(A)がアニオン性基を有する場合、酸価が下限10、上限100の範囲内であることが好ましい。酸価が10未満であると、樹脂が十分な水分散性を発現せず、エマルション形成が困難になる場合がある。また、アニオン性樹脂の酸価が100を超えると、樹脂が高い水溶性を呈するために、エマルション形成が困難になる場合がある。上記下限は、15であることがより好ましく、上記上

限は、60であることがより好ましい。

#### 【0028】

上記樹脂 (A) がアニオン性基を有する場合、数平均分子量が、下限 800、上限 50000 の範囲内であることが好ましい。上記樹脂 (A) の数平均分子量が 800 未満の場合は、乳化させることが困難となるため、好ましくない。アニオン性基を有する上記樹脂 (A) の数平均分子量が 50000 を超える場合は、樹脂溶液の粘度制御が難しく合成が困難なばかりか、得られた樹脂の乳化分散等の操作上ハンドリングが困難となることがある。上記下限は、1000であることがより好ましい。上記上限は、20000であることがより好ましい。

#### 【0029】

本発明において、上記樹脂 (A) がカチオン性基を有する場合は、更に、カチオン性基の 20～150 モル%を中和する酸を使用し、上記樹脂 (A) がアニオン性基を有する場合は、更に、アニオン性基の 20～150 モル%を中和する塩基を使用する。

#### 【0030】

上記樹脂 (A) のカチオン性基を中和する酸 (B) としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ホウ酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸、リン酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル- $\beta$ -アラニン等を挙げることができる。上記酸 (B) は、二種以上を併用することができる。

#### 【0031】

上記樹脂 (A) のアニオン性基を中和する塩基 (B) としては特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の無機塩基；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミン化合物等を挙げることができる。

#### 【0032】

上記酸又は塩基 (B) は、カチオン性基又はアニオン性基の下限 20 モル%、上限 150 モル%を中和させる割合で使用することが必要である。上記割合が 20



モル%未満である場合は、樹脂 (A) が水に充分分散せず、エマルションが形成されない場合がある。150モル%を超える割合で配合しても、分散性に差を生じない。上記下限は、30モル%であることがより好ましく、上記上限は、100モル%であることがより好ましい。

#### 【0033】

上記内部架橋した微小樹脂粒子 (C) は、架橋構造を有する樹脂からなる平均粒子径  $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$  の微小樹脂粒子である。上記内部架橋した微小樹脂粒子 (C) としては、特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和単量体を主体とする架橋構造を有する樹脂からなる微小樹脂粒子、内部架橋したウレタン樹脂からなる微小樹脂粒子、内部架橋したメラミン樹脂からなる微小樹脂粒子等を挙げることができる。

#### 【0034】

上記エチレン性不飽和単量体を主体とする架橋構造を有する樹脂としては特に限定されず、例えば、架橋性単量体を必須成分とし、必要に応じてエチレン性不飽和単量体を含有する単量体組成物を、水性媒体中でサスペンション重合又は乳化重合させて調製した水分散体、上記水分散体を溶媒置換、共沸、遠心分離、乾燥等の方法により水を除去して得られる内部架橋した微小樹脂粒子、脂肪族炭化水素等の低極性有機溶媒又はエステル、ケトン、アルコール等のうち高極性である有機溶媒のようにモノマーは溶解するが重合体は溶解しない非水性有機溶媒中で架橋性単量体を必須成分とし、必要に応じてエチレン性不飽和単量体を含有する単量体組成物を共重合させて得られる内部架橋した微小樹脂粒子共重合体を分散するNAD法又は沈澱析出法等の方法によって得られる内部架橋した微小樹脂粒子等を挙げることができる。

#### 【0035】

上記エチレン性不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロ

ピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル等を挙げることができる。上記エチレン性不飽和単量体は単独で使用するものであっても、二種類以上を併用して使用するものであってもよい。

#### 【0036】

上記架橋性単量体としては特に限定されず、例えば、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体、相互に反応し得る基をそれぞれ担持する2種のエチレン性不飽和基含有単量体等を挙げることができる。

#### 【0037】

上記内部架橋した微小樹脂粒子の製造に使用することができる分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体としては特に限定されず、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート等の多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル；トリアリルシアヌレート、トリアリルイ

ソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート等の多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル；ジビニルベンゼン等の 2 個以上のビニル基で置換された芳香族化合物等を挙げることができる。

#### 【0038】

上記相互に反応し得る基をそれぞれ担持する 2 種のエチレン性不飽和基を有する単量体に存在する相互に反応する官能基の組合せとしては特に限定されず、例えば、エポキシ基とカルボキシル基、アミン基とカルボニル基、エポキシ基とカルボン酸無水物基、アミン基とカルボン酸塩化物基、アルキレンイミン基とカルボニル基、オルガノアルコキシシラン基とカルボキシル基、ヒドロキシル基とイソシアネートグリシジルアクリレート基等の組合せを挙げることができる。なかでも、エポキシ基とカルボキシル基の組合せがより好ましい。

#### 【0039】

上記エポキシ基とカルボキシル基の組合せによる 2 種のエチレン性不飽和基を有する単量体としては、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体と、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の組合せ等を挙げることができる。

#### 【0040】

上記内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が、エマルション中に安定に内包されるには、使用する樹脂と同じ極性のイオン化基を持っていることが好ましい。すなわち、本発明が上記カチオン性樹脂を使用する方法である場合は、アミノ基や第 4 級アンモニウム基のカチオン性基を、上記アニオン性樹脂を使用する方法である場合はカルボキシル基、スルホン酸基等のアニオン性基を、それぞれ担持することが好ましい。これを実現するには、合成時において、上記カチオン性樹脂を使用する場合は、カチオン性乳化剤やカチオン性開始剤を用いて、カチオン性の内部架橋した微小樹脂粒子を得、上記アニオン性樹脂の場合はアニオン性の乳化剤、開始剤を用いて、アニオン性の内部架橋した微小樹脂粒子を得る。

#### 【0041】

上記エチレン性不飽和単量体を主体とする架橋構造を有する樹脂からなる内部架橋した微小樹脂粒子は、上記単官能エチレン性不飽和単量体及び架橋性単量体の

溶液重合又は塊状重合等によって得られた重合体を粉砕し、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ に分級して得ることもできる。

#### 【0042】

上記内部架橋したウレタン樹脂からなる微小樹脂粒子は、ポリイソシアネート成分と末端に水酸基を有するジオール及びカルボキシル基を有するジオール若しくはトリオールを有する活性水素含有成分とを反応させることにより形成されたカルボン酸塩を側鎖に有するイソシアネート末端基含有ポリウレタンプレポリマーを、続いて活性水素含有連鎖延長剤と反応させることによって得られるポリウレタンポリマーからなる微小樹脂粒子である。

#### 【0043】

上記プレポリマーに使用するポリイソシアネート成分は、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；1-シクロヘキサンジイソシアネート、1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5-トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；等を挙げることができる。上記ポリイソシアネート成分は、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

#### 【0044】

上記末端に水酸基を有するジオールは特に限定されず、例えば、分子量100～5000のポリエーテルジオール、ポリエステルジオール又はポリカーボネートジオール等を挙げることができる。上記末端に水酸基を有するジオールとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリγプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルパロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネート等を挙げることができる。

**【0045】**

上記カルボキシル基を含有するジオールとしては特に限定されず、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等を挙げることができる。なかでも、ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

**【0046】**

上記トリオールとしては特に限定されず、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンポリカプロラクトントリオール等が挙げられる。トリオールを使用することによって、ウレタン樹脂粒子の内部が架橋構造をとる。

**【0047】**

上記内部架橋したメラミン樹脂からなる粒子としては特に限定されず、例えば、メラミン樹脂とポリオールを乳化剤の存在下で水中に分散させた後、粒子内でポリオールとメラミン樹脂の架橋反応を行うことによって得られる内部架橋したメラミン樹脂粒子等を挙げることができる。

**【0048】**

上記メラミン樹脂としては、特に限定されず、例えば、ジー、トリー、テトラー、ペンター、ヘキサーメチロールメラミン及びそれらのアルキルエーテル化物（アルキルはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル）等を挙げることができる。市販されている上記メラミン樹脂としては、例えば、三井サイテック社製サイメル303、サイメル325、サイメル1156等を挙げることができる。

**【0049】**

上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、分子量500～3000のトリオール、テトロール等を挙げることができる。上記ポリオールは、ポリプロピレンエーテルトリオール、ポリエチレンエーテルトリオールがより好ましい。

**【0050】**

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの製造方法において、上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、口過、スプレー乾燥、凍結乾燥等の方法で内部架橋した微小樹脂粒子を単離し、そのまま若しくはミル等を用いて

適当な粒径に粉碎して粉体の状態で用いるものであっても、得られた水分散体をそのまま、又は、溶媒置換により媒体を置換して本発明の微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの製造方法に使用するものであってもよい。

#### 【0051】

上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、平均粒子径が、下限 $0.01\mu\text{m}$ 、上限 $0.2\mu\text{m}$ の範囲内である。平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、微小でありすぎるため、取り扱い性が悪く、二次凝集しやすい。平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ を超えると、粒子径が粗く分散が困難になる。上記下限は、 $0.03\mu\text{m}$ であることがより好ましく、上記上限は、 $0.12\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【0052】

上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション（Z）は、上記（A）～（D）の成分の他に、更に、疎水性樹脂（H）を含有するものであってもよい。上記疎水性樹脂（H）は、上記エマルション粒子中の油相成分中に溶解していることが好ましい。

#### 【0053】

上記疎水性樹脂（H）としては特に限定されず、ポリエステル樹脂、ポリエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、メラミン樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂等の任意の疎水性樹脂を使用することができる。このような疎水性樹脂（H）としてより具体的には、例えば、架橋剤、フロー剤等を挙げることができる。

#### 【0054】

上記架橋剤としては特に限定されず、例えば、ブロックイソシアネート、メラミン樹脂等を挙げることができる。上記ブロックポリイソシアネートは、2以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック剤で保護した化合物である。

#### 【0055】

上記ポリイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（3量体を含む）、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイ

ソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）等の脂環族ポリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等を挙げることができる。

#### 【0056】

上記ブロック剤としては特に限定されず、例えば、n-ブタノール、n-ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、フェノールカルビノール、メチルフェニルカルビノール等の一価のアルキル（又は芳香族）アルコール類；エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等のセロソルブ類；フェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾール等のフェノール類；ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類；ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムに代表されるラクタム類等を挙げることができる。オキシム類及びラクタム類のブロック剤は低温で解離するため、樹脂硬化性の観点からより好ましい。

#### 【0057】

上記ブロック剤は単独又は複数種を使用するものであってもよい。ブロック化率は、得られたO/W型エマルションの貯蔵安定性確保の観点から100%であることが好ましい。

#### 【0058】

上記メラミン樹脂としては、特に限定されず、例えば、上記内部架橋した微小樹脂粒子で述べたメラミン樹脂を挙げることができる。

#### 【0059】

上記フロー剤としては特に限定されず、例えば、疎水性ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

上記疎水性ポリエステル樹脂は、ポリオールとポリカルボン酸又は酸無水物とのポリエステル化によって得ることができる。上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンの二量体等のテトラオール；トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のトリオール；1

、9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリックネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロピレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、水添ビスフェノールA、カプロラクトンジオール、ビスヒドロキシエチルタウリン、ダイマー酸の還元体等のジオール類等を挙げることができる。

#### 【0060】

また特に、上記ポリオールとして、重合度が5～50の共役アルカジエンジオール単独、その水素添加物単独、又はこれらの混合物を用いることにより、本発明の特徴が顕著に発揮される。これらのジオールは、重合度5～50の共役アルカジエンオリゴマー又はポリマーから誘導される。その分子量は、1000～4000、特に1500～3000の範囲であることが好ましい。具体的には、例えば、1, 4-ポリイソプレンジオール、1, 4-及び1, 2-ポリブタジエンジオール、これらの水素添加物が好ましい。これらは、市販品として入手可能であり、エポール（商品名）（水素化ポリイソプレンジオール、分子量1860、平均重合度26、出光石油化学社製）、PIP（商品名）（ポリイソプレンジオール、分子量2200、平均重合度34、出光石油化学社製）、ポリテールHA（商品名）（水素化ポリブタジエンジオール、分子量2200、平均重合度39、三菱化成工業社製）、ポリテールH（商品名）（水素化ポリブタジエンジオール、分子量2350、平均重合度42、三菱化成工業社製）、R-45HT（商品名）（ポリブタジエンジオール、分子量2270、平均重合度42、出光石油化学社製）等を例示することができる。

#### 【0061】

上記ポリカルボン酸としては特に限定されず、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、アゼライン酸、セバシン酸、スクシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マレイン酸、ダイマー酸等を挙げることができる。上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、上記ポリカルボン酸の酸無水物等を挙げることができる。



**【0062】**

上記疎水性ポリエステル樹脂は、数平均分子量が、下限500、上限10000の範囲内のものであることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、塗膜の硬度、耐水性が低下し、10000を超えると、塗膜の平滑性が低下する。上記下限は、800であることがより好ましく、1000であることが更に好ましい。上記上限は、8000であることがより好ましく、6000であることが更に好ましい。

**【0063】**

上記疎水性ポリエステル樹脂は、酸価が15mg KOH/g未満のものであることが好ましい。酸価が15mg KOH/g以上であると、塗膜の耐水性が低下する。より好ましくは、10mg KOH/g未満であり、更に好ましくは、8mg KOH/g未満である。

上記疎水性ポリエステル樹脂は、塗膜に柔軟性、可撓性を付与することができる。また、疎水性樹脂であることから、作業性、特にワキ性を向上することができる。

**【0064】**

本発明によって製造される微小樹脂粒子含有O/W型エマルションは、上記成分の他に、必要に応じてその他の任意成分を含有するものであってもよい。

**【0065】**

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション(Z)を製造する第1の方法においては、まず上記(A)～(D)及び必要に応じて使用する(H)の成分によって構成されるW/O型エマルション(Y)を製造する。上記W/O型エマルション(Y)は、図3に示される模式図で表わされるものである。上記W/O型エマルション(Y)を製造する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、図6に示した方法及び図7に示した方法等を挙げることができる。

**【0066】**

図6に示した方法は、カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂(A)と、上記樹脂(A)のカチオン性基又はアニオン性基の20～150モル%を中和する

酸又は塩基（B）とを混合することによって樹脂（A）を中和する工程（1-1）、及び、上記工程（1-1）により得られた中和された樹脂（A）と、内部架橋した微小樹脂粒子（C）の水分散体（W）とを混合し、W/O型エマルション（Y）を形成する工程（1-2）からなる方法である。

#### 【0067】

上記方法においては、まず、樹脂（A）を通常の方法によって酸又は塩基（B）によって中和する〔工程（1-1）〕。上記工程（1-1）に際しては、少量の水性媒体を使用して、W/O型エマルションとしてもよい。

#### 【0068】

目的とする内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションが疎水性樹脂（H）を含有するものである場合、上記工程（1-1）において、疎水性樹脂（H）を混合することが好ましい。上記工程（1-1）において混合することによって、油相中に疎水性樹脂（H）が存在することになる。

#### 【0069】

次いで、上記工程（1-1）によって得られた中和された樹脂（A）に対して内部架橋した微小樹脂粒子（C）の水分散体（W）とを混合することによって、W/O型エマルション（Y）を調製する。上記W/O型エマルション（Y）の調製方法としては、特に限定されず、通常のW/O型エマルション調製方法によって行うことができる。

#### 【0070】

図7に示した方法は、平均粒子径0.01～0.2 $\mu$ mの内部架橋した微小樹脂粒子（C）の水分散体（W）と、カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂（A）中のカチオン性基又はアニオン性基の20～150モル%を中和する酸又は塩基（B）とを混合し、分散体（V）を形成する工程（2-1）、及び、上記工程（2-1）により得られた水分散体（V）と、上記樹脂（A）とを混合し、W/O型エマルション（Y）を形成する工程（2-2）からなる方法である。

#### 【0071】

上記工程（2-1）においては、上記内部架橋した微小樹脂粒子（C）の水分散体（W）に所定量の酸又は塩基（B）を加えることによって、分散体（V）を形

成する。

次いで、上記分散体（V）と上記樹脂（A）とを混合することによって、W/O型エマルション（Y）を調製する〔工程（2-2）〕。上記工程によって、上記樹脂（A）を含む油相は、分散媒となり、分散体（V）中の水及びこれに溶解する成分がエマルション粒子となる。この際、内部架橋した微小樹脂粒子（C）は、水性媒体からなるエマルション粒子中に分散するのではなく、樹脂（A）からなる油相中に分散する。上記W/O型エマルション（Y）の調製方法としては、特に限定されず、通常のW/O型エマルション調製方法によって行うことができる。

#### 【0072】

目的とする内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションが疎水性樹脂（H）を含有するものである場合、上記工程（2-2）において、疎水性樹脂（H）を混合することが好ましい。上記工程（2-2）において混合することによって、油相中に疎水性樹脂（H）が存在することになる。

#### 【0073】

本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションを製造する第1の方法は、上記方法によって得られたW/O型エマルション（Y）に対して、水性媒体（D）を添加して相転換させることによって、目的とする内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション（Z）を製造する工程からなるものである。上記工程において、使用する水性媒体（D）は、水を主体とするものであり、必要に応じて、親水性溶剤等を含有するものであってもよい。

#### 【0074】

上記水性媒体の添加は、W/O型エマルション（Y）を攪拌しながら、水性媒体（D）を徐々に添加する方法によって行うことが好ましい。

#### 【0075】

本発明の上記内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション（Z）を製造する第2の方法の概略を、図5に記載した。上記第2の方法は、上記（A）～（C）及び必要に応じて使用する（H）の成分を混合することによって油性分散液（X）を調製し、上記油性分散液（X）に水性媒体（D）を添加して乳化するこ

とによって、目的とする微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを製造する方法である。

#### 【0076】

上述した本発明の第 1 の方法は、使用する内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が水分分散体である場合に好適に使用することができる方法であり、上述した第 2 の方法は、使用する内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が溶媒分散体である場合に好適に使用することができる方法である。また、内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が無溶媒である場合は、上記第 1 の方法及び第 2 の方法のうち、任意の方法を使用することができる。

#### 【0077】

上記方法によって製造した内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション (Z) は、粒径分布を測定することによって、図 1 に示した構造を有することが確認された。すなわち、図 2 に示したような形態の内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの場合は、粒径分布を測定すると、内部架橋した微小樹脂粒子 (C) に由来するピークと、樹脂エマルション粒子に由来するピークとの 2 つのピークが表れる。しかし、本発明の方法によって製造した内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション (Z) は、粒径分布を測定した場合、単一のピークのみが見られる。この点から、本発明の製造方法によって、図 1 で表わされる構造を有する内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション (Z) が得られていることが明らかである。

#### 【0078】

上記粒径分布を行った場合、本発明の製造方法によって得られた内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション (Z) は、粒径分布によって得られる平均粒子径が、下限  $0.02 \mu\text{m}$ 、上限  $0.3 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

#### 【0079】

本発明の微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを製造する方法において、使用する (A) ~ (D) 及び (H) の各成分を使用する割合は、最終的に得ようとするエマルションの組成に応じて、適宜設定することができる。得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを水性塗料に使用する場合は、一般的に、樹脂 (

A) を基準として、内部架橋した微小樹脂粒子 (C) を下限 1 質量%、上限 20 質量% の範囲内で使用することが好ましい。内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が 1 質量% 未満であると、塗膜の粘性を制御するという効果が十分に発現しない場合がある。更に、20 質量% を超えると、安定なエマルションを得にくいという問題が生じるおそれがある。

#### 【0080】

また、水性塗料において、疎水性樹脂 (H) を使用する場合、一般的に、樹脂 (A) を基準として、疎水性樹脂 (H) を下限 0 質量%、上限 200 質量% の範囲内で使用することが好ましい。200 質量% を超えると、安定なエマルションを得にくいという問題が生じるおそれがある。

#### 【0081】

上記方法によって製造された内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション (Z) は、例えば、電着塗料組成物等に使用することができる。上記内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション (Z) を使用してなる電着塗料組成物は、内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が油相中に高度に分散しているため、焼付け工程において溶融した時の粘性をコントロールすることができ、このためエッジ防錆性、表面平滑性、油はじき抑制効果に優れている。

#### 【0082】

上記方法によって製造された内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションは、例えば、ベース塗料組成物、中塗り塗料組成物等に使用することができる。上記内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション (Z) を使用してなるベース塗料組成物は、内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が油相中に高度に分散しているため、硬化のための溶融時の粘性をコントロールすることができ、このため表面平滑性等の外観特性が優れている。

#### 【0083】

##### 【実施例】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味する。

## 【0084】

## 製造例1 カチオン性基を有する樹脂1の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、2, 4-ジトリレンジイソシアネート（質量比=8/2）21.8部、メチルイソブチルケトン（以下MIBKという）88.7部及びジブチル錫ジラウレート0.01部を加えた。ここに室温でメタノール24.4部を添加したところ、発熱により系内の温度は60℃まで昇温した。その後30分間反応を継続した後に、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート132.3部、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル29.1部を1時間かけて滴下した。更に反応混合物に、ビスフェノールA-プロピレンオキシド5モル付加体82.0部を添加した。反応は、主に60~65℃の範囲で行い、IRスペクトルを測定しながらイソシアネート基が消失するまで継続した。

## 【0085】

次に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188のエポキシ樹脂940.0部を加え、125℃まで昇温した。その後、更にベンジルジメチルアミン2.03部を加え、エポキシ当量284になるまで、副生するメタノールをデカンターを用いて留去しながら130℃で反応させた。続いてビスフェノールA262.0部及び2-エチルヘキサン酸76.9部を加えて130℃で反応させたところエポキシ当量は1070となった。その後、反応混合物を冷却し、ジブチルアミン27.7部、N-メチルエタノールアミン65.3部及びアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物（79質量%MIBK溶液）93.6部を加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分86%になるまで希釈し、オキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂1を得た。得られた樹脂1のアミン価は、107mg KOH/g、数平均分子量は2400であった。

## 【0086】

## 製造例2 カチオン性基を有する樹脂2の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、2, 4-ジトリレンジイソシアネート（質量比=8/2）43.6部、メチ

ルイソブチルケトン（以下MIBKという）22.5部及びジブチル錫ジラウレート0.07部を加えた。ここに室温でメタノール19.3部を添加したところ、発熱により系内の温度は60℃まで昇温した。反応は、主に60～65℃の範囲で行い、IRスペクトルを測定しながらイソシアネート基が消失するまで続けた。

#### 【0087】

次に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188のエポキシ樹脂515.1部を加え、125℃まで昇温した。その後、更にベンジルジメチルアミン0.68部を加え、エポキシ当量249になるまで、副生するメタノールをデカンターを用いて留去しながら130℃で反応させた。続いてビスフェノールA141.4部及び2-エチルヘキサン酸57.6部を加えて130℃で反応させたところエポキシ当量は1260となった。その後、反応混合物を冷却し、N-メチルエタノールアミン34.3部及びアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物（79質量%MIBK溶液）41.0部を加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%になるまで希釈し、オキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂2を得た。得られた樹脂2のアミン価は、94mg KOH/g、数平均分子量は2800であった。

#### 【0088】

製造例3 内部架橋した微小樹脂粒子1の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、製造例2で製造したオキサゾリドン環を有するアミン化エポキシ樹脂2を3.6部と氷酢酸0.25部及びイオン交換水159.1部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに2, 2'-アゾビス（2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン）0.6部の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エー징グした後、メチルメタクリレート10部を5分かけて滴下した。更に5分間エー징グした後、上記エポキシ樹脂10.7部と氷酢酸0.75部及びイオン交換水75.0部とを混合した溶液にt-ブチルメタクリレート55.0部、4-ヒドロキシブチルアクリレート5.0部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート30.0部からなる $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌し

て得られたプレエマルジョンを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、内部架橋した微小樹脂粒子1の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子1の分散液の不揮発分は30%、pHは4.7、平均粒子径は40nmであった。

#### 【0089】

製造例3-2 溶剤に分散した内部架橋した微小樹脂粒子2の製造

製造例3で得た水分散粒子をキシレンと混合し、エバポレーターにより減圧下で共沸させることにより水を除去し、キシレンに分散した内部架橋した微小樹脂粒子2を得た。得られた内部架橋した架橋樹脂粒子2のキシレン分散液の不揮発分は30%、平均粒子径は40nmであった。

#### 【0090】

製造例4 顔料分散ペースト1の調製

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器にイソホロンジイソシアネート222.0部を加え、メチルイソブチルケトン39.1部で希釈した後、ジブチル錫ジラウレート0.2部を加えた。50℃に昇温後、2-エチルヘキシルアルコール131.5部を2時間かけて滴下した。適宜冷却を行い、反応温度を50℃に維持することにより、固形分90%のハーフブロック化イソシアネートを得た。

#### 【0091】

次に別の反応容器にエポン828（シェル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量190）351.6部及びビスフェノールA99.2部を仕込み、窒素雰囲気下130℃まで加熱した。ここに、ベンジルジメチルアミン1.41部を添加し、170℃で約1時間反応させることにより、エポキシ当量450のビスフェノールA型エポキシ樹脂を得た。反応溶液を140℃まで冷却した後、先に得られたハーフブロック化イソシアネート218.3部を加え、140℃に1時間保った。

#### 【0092】

ここにジプロピレングリコールモノブチルエーテル172.3部を加えて希釈した後、反応溶液を100℃に冷却し、SHP-100（1-（2-ヒドロキシエ



チルチオ) - 2 - プロパノール、三洋化成社製) 408.0部(固形分136.0部)、ジメチロールプロピオン酸134.0部及びイオン交換水144.0部を加え、70~75℃で酸価3.0以下になるまで反応させた。この反応により、3級スルホニウム化率70.6%のスルホニウム基変性エポキシ樹脂を得た。これをジプロピレングリコールモノブチルエーテル324.8部及びイオン交換水1204.8部で希釈し、樹脂固形分30%のスルホニウム基含有顔料分散用樹脂を得た。

#### 【0093】

このようにして得られたスルホニウム基含有顔料分散用樹脂180部、MA-100(カーボンブラック、三菱化学社製)9部、硫酸バリウム8-30(堺化学工業社製)76部、KFボウセイPM-303W(リンモリブデン酸アルミニウム亜鉛系無機顔料、キクチカラー社製)15部、ジブチルスズオキサイド8部及びイオン交換水36部を混合し、サンドグラインドミルで粒度10 $\mu$ m以下まで粉碎して顔料分散ペースト1を調製した。

#### 【0094】

##### 製造例5 ブロックイソシアネート硬化剤1の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート134.0部、MIBK27.7部及びジブチル錫ジラウレート0.2部を加え、80℃に加熱した。内容物を均一に溶解させた後、エチレングリコールモノブチルエーテル94.4部に $\epsilon$ -カプロラクタム22.6部を溶解させた溶液を上記反応容器に80℃にて2時間かけて滴下した。温度を100℃まで上げ、4時間加熱してIR分析によりイソシアネート基が消失するまで反応させた。次いで、メチルイソブチルケトン34.9部を加えてブロックイソシアネート硬化剤1を得た。

#### 【0095】

##### 製造例6 アミノ基を有するアクリル樹脂1の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器にMIBK56.7部を入れ115℃に加熱攪拌した。ここにt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5.3部及びMIBK2.4部を混合した溶液とメタク

リル酸グリシジル 16.0 部、スチレン 22.6 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 17.5 部、メチルメタクリレート 18.6 部及び n-ブチルアクリレート 25.3 部からなるモノマー混合物とを 3 時間で滴下した。30 分間エージングした後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 5.0 部及び MIBK 5.0 部を混合した溶液を 30 分で滴下し、更に 2 時間のエージングを行った後、N-メチルエタノールアミン 8.5 部を作用させることでアミノ基を有するアクリル樹脂 1 を得た。このアミノ基を有するアクリル樹脂 1 のアミン価は 70 mg KOH/g、数平均分子量は 4000 であった。

#### 【0096】

##### 製造例 7 内部架橋した微小樹脂粒子 3 の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、製造例 6 で製造したアミノ基を有するアクリル樹脂 1 を 3.6 部と氷酢酸 0.72 部及びイオン交換水 159.1 部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに 2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン) 0.5 部の酢酸 100% 中和水溶液を 5 分かけて滴下した。5 分間エージングした後、メチルメタクリレート 10 部を 5 分かけて滴下した。更に 5 分間エージングした後、上記アクリル樹脂 10.7 部と氷酢酸 2.16 部及びイオン交換水 75.0 部とを混合した溶液に t-ブチルメタクリレート 55.0 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 5.0 部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート 30.0 部からなる  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルジョンを 40 分かけて滴下した。60 分間エージングした後、冷却し、内部架橋した微小樹脂粒子 3 の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子 3 の分散液の不揮発分は 30%、pH は 4.3、平均粒子径は 60 nm であった。

#### 【0097】

##### 製造例 8 カルボキシル基を有するアクリル樹脂 1 の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に MIBK 30.0 部を入れ 115℃に加熱攪拌した。ここに t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 10.0 部及び MIBK 1.5 部を混合した溶液とメタクリル酸 3.8 部、スチレン 2.6 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2

5. 5部、2-エチルヘキシルアクリレート 21. 5部及びn-ブチルアクリレート 46. 5部からなるSP値が10. 7であるモノマー混合物とを3時間で滴下した。30分間エージングした後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0. 3部及びMIBK 1部を混合した溶液を30分で滴下し、更に2時間のエージングを行い、カルボキシル基を有するアクリル樹脂1を得た。ポリスチレン換算のGPCにより求められた、このカルボキシル基を有するアクリル樹脂1の数平均分子量は4900、重量平均分子量は12000、酸価は27. 0 mg KOH/gであった。

#### 【0098】

##### 製造例9 内部架橋した微小樹脂粒子4の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下漏斗を装備した反応容器に、製造例8で製造したカルボキシル基を有するアクリル樹脂1を3. 6部とN, N'-ジメチルエタノールアミン（以下、DMEA）0. 11部及びイオン交換水159. 1部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0. 5部、DMEA 0. 31部及びイオン交換水20部の混合物を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート10部を5分かけて滴下した。更に5分間エージングした後、上記アクリル樹脂10. 7部とDMEA 0. 33部及びイオン交換水75. 0部とを混合した溶液にt-ブチルメタクリレート55. 0部、4-ヒドロキシブチルアクリレート5. 0部及びネオペンチルグリコールジメタクリレート30. 0部からなる $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルジョンを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、内部架橋した微小樹脂粒子4の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子4の分散液の不揮発分は30%、pHは8. 5、平均粒子径は60 nmであった。

#### 【0099】

##### 製造例10 顔料分散ペースト2の調製

製造例8で得られたカルボキシル基を有するアクリル樹脂1を18. 1部、N, N'-ジメチルエタノールアミン1. 1部、イオン交換水47. 8部、タイペーク酸化チタン（石原産業社製）40. 0部を混合し、サンドグラインドミルで粒

度 5  $\mu\text{m}$  以下まで粉碎して顔料分散ペースト 2 を調製した。

#### 【0100】

##### 実施例 1 微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション 1 の製造

製造例 1 で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂 1 及び製造例 5 で得られたブロックイソシアネート硬化剤 1 を固形分配合比 75 : 25 で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して 8.8% になる量を添加した。更に酢酸水を加えて中和率 35.5% となるように中和・攪拌し W/O 型エマルションを形成する。ここに製造例 3 で製造した架橋樹脂粒子 1 を固形分に対して 10% になる量を添加した。次いで、イオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させ O/W 型エマルションを形成する。固形分が 36.0% となるよう、減圧下で MIBK を除去することにより、微小樹脂粒子含有エマルション 1 を得た。得られた微小樹脂粒子含有エマルション 1 の不揮発分は 38.1%、pH は 6.3、平均粒子径は 85 nm であった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図 8 に粒子径分布を示した。

#### 【0101】

##### 実施例 2 微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション 2 の製造

製造例 1 で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂 1 及び製造例 5 で得られたブロックイソシアネート硬化剤 1 を固形分配合比 75 : 25 で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して 8.8% になる量を添加した。また別にアミン化エポキシ樹脂に対して中和率 35.5% となる量の酢酸水と全樹脂固形分の 10% に当たる量の微小架橋樹脂粒子 1 とを混合する。これをイオン交換水で希釈した後、先の樹脂混合物を加え W/O 型エマルションを形成する。これに更にイオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させ O/W 型エマルションを形成する。固形分が 36.0% となるよう、減圧下で MIBK を除去することにより、微小樹脂粒子含有エマルション 2 を得た。得られた微小樹脂粒子含有エマルション 2 の不揮発分は 36.1%、pH は 6.3、平均粒子径は 85 nm であった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図 9 に粒子径分布を示した。

## 【0102】

## 実施例3 微小樹脂粒子含有O/W型エマルション3の製造

製造例1で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂1及び製造例5で得られたブロックイソシアネート硬化剤1を固形分配合比75：25で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して8.8%になる量と中和率35.5%となる量の酢酸水を添加した。また別に全樹脂固形分の10%に当たる量の製造例3-2で得られた微小架橋樹脂粒子2に攪拌しながら徐々に、先の樹脂混合物を加えW/O型エマルションを形成する。これに更にイオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が36.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子含有エマルション3を得た。得られた微小樹脂粒子含有エマルション3の不揮発分は36.1%、pHは6.3、平均粒子径は85nmであった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図10に粒子径分布を示した。

## 【0103】

## 実施例4 微小樹脂粒子含有O/W型エマルション4の製造

製造例6で得られたアミノ基を含有したアクリル樹脂1及び製造例5で得られたブロックイソシアネート硬化剤1を固形分配合比75：25で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して3.0%になる量を添加した。更に酢酸水を加えて中和率35.5%となるように中和・攪拌しW/O型エマルションを形成する。ここに製造例7で製造した架橋樹脂粒子3を固形分に対して10%になる量を添加した。次いで、イオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が30.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子含有エマルション4を得た。得られた微小樹脂粒子含有エマルション4の不揮発分は30.2%、pHは6.2、平均粒子径は75nmであった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図11に粒子径分布を示した。

## 【0104】

## 実施例5 微小樹脂粒子含有O/W型エマルション5の製造

製造例 8 で得られたカルボキシル基を有するアクリル樹脂 1 及びサイメル 325 (三井サイテック社製) を固形分配合比 61 : 39 で均一に混合した後、DME A 水溶液を加えて中和率 100% となるように中和・攪拌し W/O 型エマルションを形成する。ここに製造例 9 で製造した架橋樹脂粒子 4 を固形分に対して 10% になる量を添加した。次いで、脱イオン水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させ O/W 型エマルションを形成する。固形分が 35.0% となるよう、減圧下で MIBK を除去することにより、微小樹脂粒子含有エマルション 5 を得た。得られた微小樹脂粒子含有エマルション 5 の不揮発分は 35.1%、pH は 9.6、平均粒子径は 75 nm であった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図 12 に粒子径分布を示した。

#### 【0105】

実施例 6 微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルション 6 の製造

製造例 2 で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂 2 及び製造例 5 で得られたブロックイソシアネート硬化剤 1 を固形分比 75 : 25 で均一に混合した上記アミン化エポキシ樹脂溶液 100 部に対して中和率 40% となる量の酢酸水、製造例 7 で得られた架橋樹脂粒子の媒体を水から MIBK に媒体置換した油性架橋樹脂粒子分散体 (固形分 30 質量%) 50 部を予め混合した。更に上記混合物に対して脱イオン水 300 部を徐々に添加していくことで、系を W/O から O/W 型に相転換させてエマルションを形成した。更に固形分が 36.0% となるように、減圧下で MIBK を留去することにより、目的とする微小樹脂粒子含有エマルション 6 を得た。得られた微小樹脂粒子含有エマルション 6 の不揮発分は 36%、pH は 6.5、平均粒子径は 80 nm であった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図 13 に粒子径分布を示した。

#### 【0106】

比較例 1 微小架橋樹脂粒子を別添加したエマルションの製造

製造例 1 で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂 1 及び製造例 5 で得られたブロックイソシアネート硬化剤 1 を固形分配合比 75 : 25 で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して

8. 8%になる量を添加した。更に酢酸水を加えて中和率35.5%となるように中和・攪拌しW/O型エマルションを形成する。次いで、イオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が36.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子を含有しないエマルションを得た。

ここに製造例3で製造した架橋樹脂粒子1を固形分に対して10%になる量を別添加した。得られたエマルションの不揮発分は36.1%、pHは6.3、平均粒子径は75nmであった。前述のように粒子分布を測定すると二つのピークが見られた。図14に粒子径分布を示した。

#### 【0107】

比較例2 微小架橋樹脂粒子を添加しないエマルションの製造

製造例1で得られたオキサゾリドン環を含有したアミン化エポキシ樹脂1及び製造例5で得られたブロックイソシアネート硬化剤1を固形分配合比75:25で均一に混合した後、エチレングリコールモノヘキシルエーテルを固形分に対して8.8%になる量を添加した。更に酢酸水を加えて中和率35.5%となるように中和・攪拌しW/O型エマルションを形成する。次いで、イオン交換水をゆっくりと加えて希釈し、相転換させO/W型エマルションを形成する。固形分が36.0%となるよう、減圧下でMIBKを除去することにより、微小樹脂粒子を含有しないエマルションを得た。得られたエマルションの不揮発分は36.0%、pHは6.2、平均粒子径は75nmであった。前述のように粒子分布を測定すると単一のピークしか見られなかった。図15に粒子径分布を示した。

#### 【0108】

<微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの評価>

(カチオン電着塗料の調製)

実施例1、2、3、4又は6及び比較例1又は2で得られたカチオン性の微小樹脂粒子含有O/W型エマルション707部、製造例4で得られた顔料分散ペースト1を213部、イオン交換水1470部とを混合して、それぞれのカチオン電着塗料を調製した。

#### 【0109】

## 〔評価〕

## (塗装外観)

得られたカチオン電着塗料を、りん酸亜鉛処理鋼板に対して、焼付け後の膜厚が  $20\mu\text{m}$  になるような電圧で電着塗装し、 $160^{\circ}\text{C}$  で15分間焼付けを行って硬化膜を得た。この塗膜の表面粗度 ( $R_a$ ) を、表面粗さ計サーフテスト-211 (ミットヨ社製) を用いて、カットオフ  $0.8\text{mm}$  及び走査長  $4.0\text{mm}$  の条件で測定した。

## 【0110】

## (エッジ防錆性)

りん酸亜鉛処理鋼板に代えて、 $10\text{cm}$  の長さを有するカッターナイフの刃を用いた以外は、上記と同様の条件で電着及び焼き付けを行い、JIS Z 2371 の耐塩水噴霧試験方法に準じて、 $35^{\circ}\text{C}$  で168時間試験を行った後の刃先部分の錆個数を数えた。

## 【0111】

## 【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	6	1	2
Ra値	0.25	0.22	0.22	0.24	0.23	0.58	0.25
サビ個数	5個	6個	4個	3個	4個	40個	35個

## 【0112】

本発明の微小樹脂粒子含有O/W型エマルションはカチオン電着塗料に用いた場合、エッジ部の防錆性を向上させるとともに塗膜外観を低下させることがない。これに対し、微小樹脂粒子を別途製造された樹脂エマルションと混合する方法では、エッジ部の防錆性と塗膜外観との両立を達成することができなかった。

## 【0113】

## (アニオン性中塗り塗料の調製)

実施例5で得られたアニオン性の微小樹脂粒子含有O/W型エマルション5を1090部、製造例10で得られた顔料分散ペースト2を1290部混合し、これをフォードカップNo. 4で $20^{\circ}\text{C}$  にて30秒となるようイオン交換水で希釈し



て水性中塗り塗料を調整した。

#### 【0 1 1 4】

##### 〔評価〕

リン酸亜鉛処理した鋼板の表面に、鉛フリー電着塗料（日本ペイント社製「パワーニックスー1 1 0 グレー」）を乾燥膜厚 2 0  $\mu$  m となるように電着塗装し 1 6 0  $^{\circ}$ C で 1 5 分間加熱し電着塗膜を形成した。この上に、得られた水性中塗り塗料を乾燥膜厚 3 5  $\mu$  m となるようにエアースプレー塗装し、1 4 0  $^{\circ}$ C で 3 0 分間加熱して試験板を得た。

#### 【0 1 1 5】

得られた試験板に対して、上記同様に塗装外観及びエッジ防錆性を測定したところ、R a = 0 . 0 5、エッジ錆個数 = 0 であった。

#### 【0 1 1 6】

##### 【発明の効果】

本発明によって、内部架橋した微小樹脂粒子（C）がO/W型エマルションの油相中に分散したエマルションを効率良く製造することができる。本発明の方法によって得られたO/W型エマルションは、エマルション粒子中に内部架橋した微小樹脂粒子（C）が分散しているため、未硬化塗膜中の流動性を制御することができる優れた塗料組成物を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造方法によって得られる内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルション（Z）の一例を示す図である。

【図 2】 従来の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの一例を示す図である。

【図 3】 本発明の製造方法に使用するW/O型エマルション（Y）の一例を示す図である。

【図 4】 本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの製造方法の一例を示す図である。

【図 5】 本発明の内部架橋した微小樹脂粒子含有O/W型エマルションの製造方法の一例を示す図である。

【図 6】 W/O 型エマルション (Y) の製造方法の一例を示す図である。

【図 7】 W/O 型エマルション (Y) の製造方法の一例を示す図である。

【図 8】 実施例 1 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 9】 実施例 2 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 10】 実施例 3 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 11】 実施例 4 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 12】 実施例 5 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 13】 実施例 6 で得られた微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションの粒子径分布を示す図である。

【図 14】 比較例 1 で得られた微小架橋樹脂粒子を別添加したエマルションの粒子径分布を示す図である。

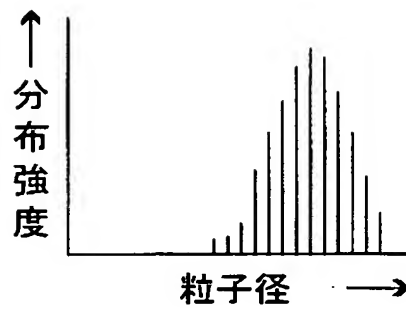
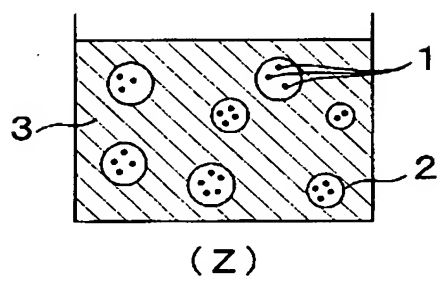
【図 15】 比較例 2 で得られた微小架橋樹脂粒子を添加しないエマルションの粒子径分布を示す図である。

【符号の説明】

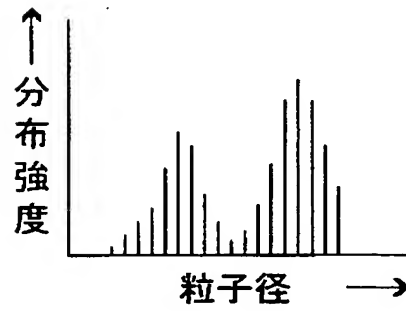
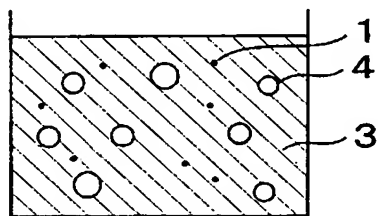
1. 内部架橋した微小樹脂粒子 (C)
2. 内部架橋した微小樹脂粒子 (C) が油相中に分散した樹脂エマルション粒子
3. 水相
4. 樹脂エマルション粒子
5. 樹脂からなる分散媒
6. 水性媒体からなる W/O 型エマルション分散質

【書類名】 図面

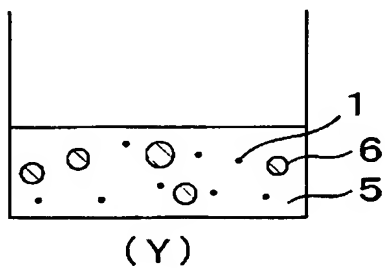
【図 1】



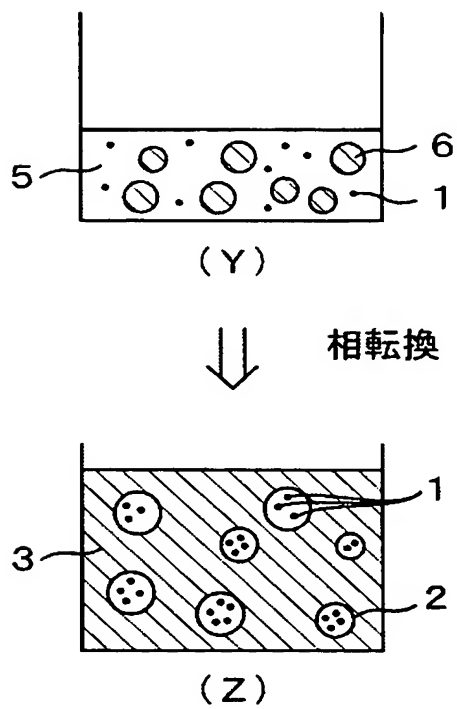
【図 2】



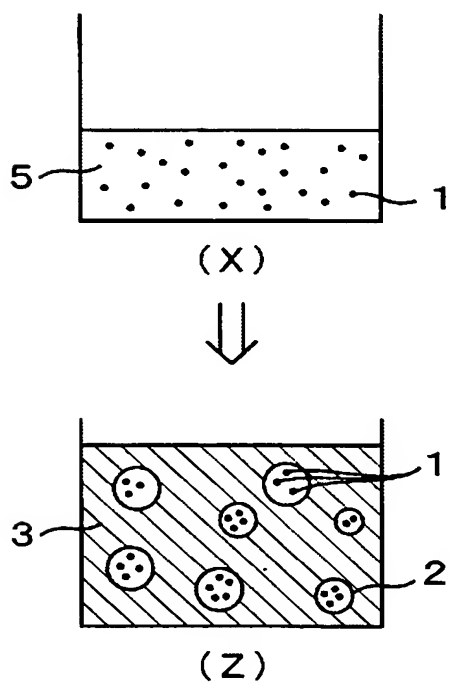
【図 3】



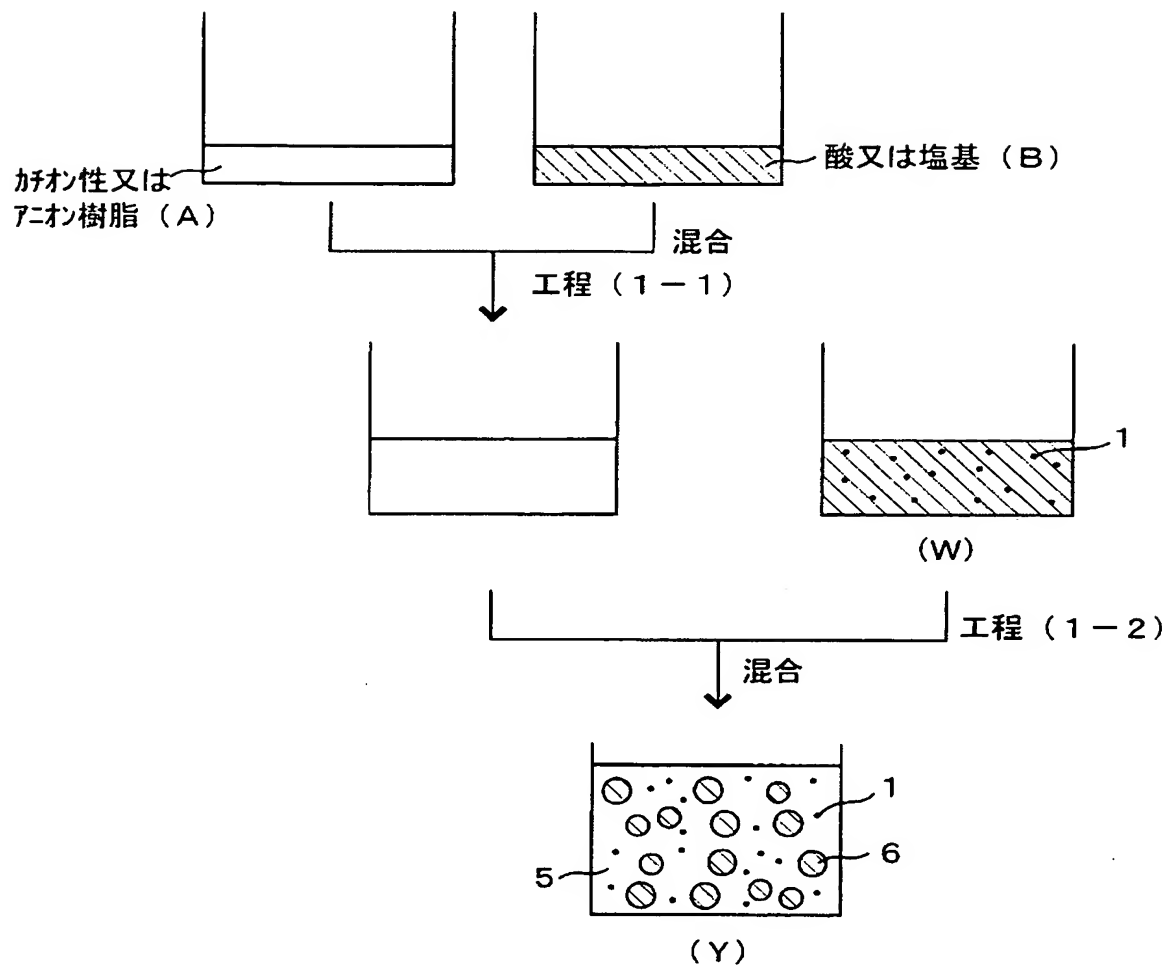
【図 4】



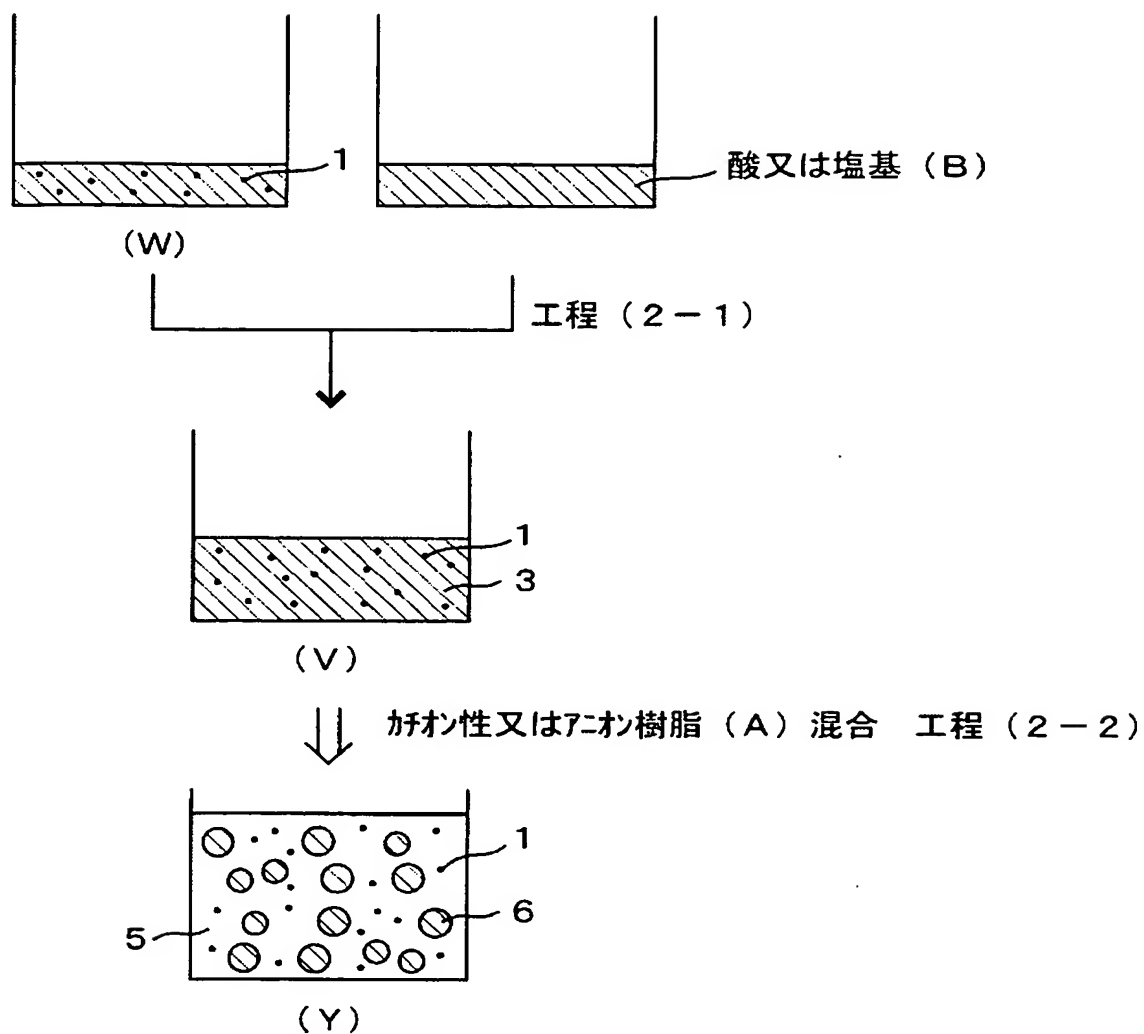
【図 5】



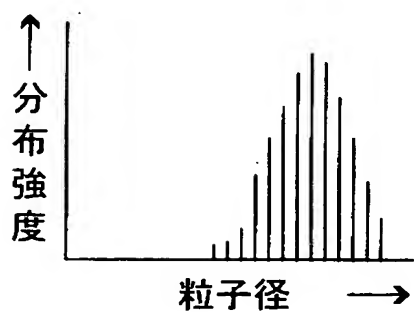
【図 6】



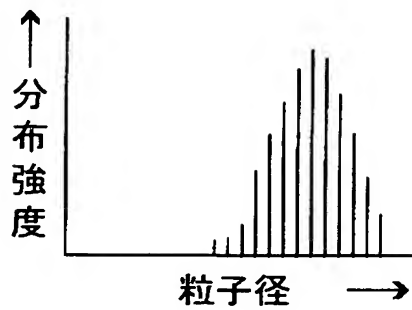
【図 7】



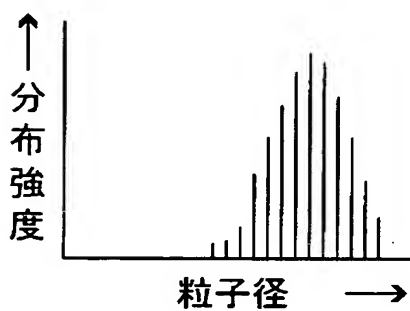
【図 8】



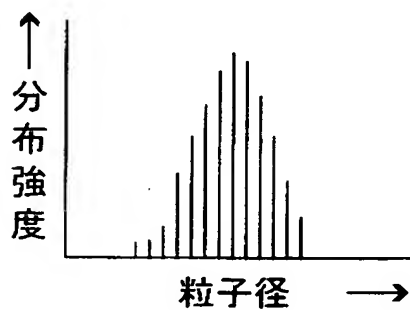
【図 9】



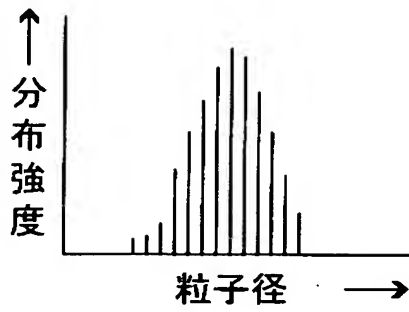
【図 10】



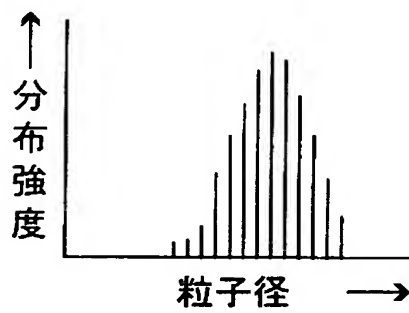
【図 11】



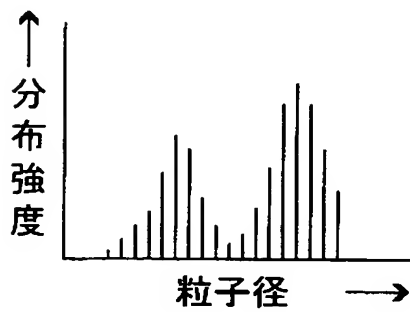
【図 1 2】



【図 1 3】

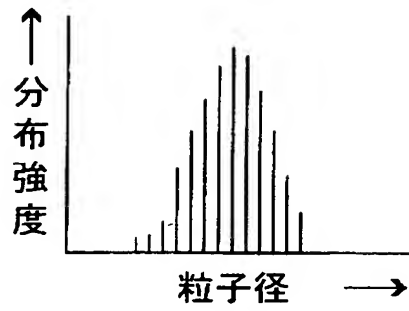


【図 1 4】





【図 15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内部架橋した微小樹脂粒子がエマルション粒子中に内包した内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを製造する方法を提供する。

【解決手段】 カチオン性基又はアニオン性基を有する樹脂 (A)、上記樹脂 (A) 中のカチオン性基又はアニオン性基の 20～150 モル%を中和する酸又は塩基 (B)、油相中に分散した平均粒子径 0.01～0.2  $\mu\text{m}$  の内部架橋した微小樹脂粒子 (C) 及び水性媒体 (D) からなる W/O 型エマルション (Y) に、更に水性媒体 (D) を添加していくことで O/W 型エマルション (Z) に相転換する工程からなるエマルション粒子中に微小樹脂粒子を内包し、エマルション粒子の平均粒子径が 0.02～0.3  $\mu\text{m}$  である内部架橋した微小樹脂粒子含有 O/W 型エマルションを製造する方法。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 2
受付番号	5 0 3 0 0 4 8 4 3 5 3
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 3 5 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 0 0 5 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号
氏 名	日本ペイント株式会社